

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047579

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

---

(51)Int.Cl. C23C 22/53  
B05D 7/14  
B05D 7/24  
B32B 9/00  
B32B 15/04  
B32B 15/08  
C23C 18/32  
C23C 28/00

---

(21)Application number : 2000-231887

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 31.07.2000

(72)Inventor : WATASE TAKESHI

KAJITA TOMIO

NAKAMOTO TADASHIGE

---

(54) SURFACE-TREATED METALLIC MATERIAL EXCELLENT IN BLACK APPEARANCE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface-treated metallic material excellent in black appearance and also good in weldability, flaking resistance and the adhesive strength of coating film after working.

SOLUTION: The surface of a metallic base material in which Zn is present on the surface is substitutionally deposited with one or more kinds of metals selected from the groups consisting of Ni, Co and Fe by 30 to 200 mg/m<sup>2</sup> to form an oxide layer of those elements. It is recommended that a black film and a clear film are further applied on the surface for improving its blackening degree, weldability, flaking resistance and the adhesive strength of coating film after working.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-47579

(P2002-47579A)

(43)公開日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 3 C 22/53		C 2 3 C 22/53	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	A 4 F 1 0 0
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 B 4 K 0 2 2
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 K 0 2 6
15/04		15/04	Z 4 K 0 4 4
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-231887(P2000-231887)

(22)出願日 平成12年7月31日(2000.7.31)

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 渡瀬 岳史

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内

(72)発明者 梶田 富男

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 黒色外観に優れた表面処理金属材料

(57)【要約】

【課題】 黒色外観に優れ、かつ溶接性、耐疵付き性、および加工後の皮膜密着性も良好な表面処理金属材料を提供する。

【解決手段】 表面にZnが存在している金属基材上に、Ni、Co、Feよりなる群から選択される1種以上の金属を30~200mg/m<sup>2</sup>置換析出させてこれらの金属の酸化物層を形成する。更に黒色度、溶接性、耐疵付き性および加工後の皮膜密着性の向上を図る為に、黒色皮膜およびクリアー皮膜を被覆することが推奨される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にZnが存在している金属基材上に、Ni、Co、Feよりなる群から選択される1種以上の金属が30～200mg/m<sup>2</sup>置換析出してこれらの金属の酸化物層が形成されていることを特徴とする黒色外観に優れた表面処理金属材料。

【請求項2】 前記金属基材がZn系めっき鋼板である請求項1に記載の表面処理金属材料。

【請求項3】 前記酸化物層の上に、更に黒色皮膜が0.5g/m<sup>2</sup>以上形成されている請求項1または2に記載の表面処理金属材料。

【請求項4】 前記黒色皮膜量が0.5～4g/m<sup>2</sup>である請求項3に記載の表面処理金属材料。

【請求項5】 前記黒色皮膜の上に、更にクリアー皮膜が0.2g/m<sup>2</sup>以上形成されている請求項3または4に記載の表面処理金属材料。

【請求項6】 前記黒色皮膜と前記クリアー皮膜が合計で4g/m<sup>2</sup>以下形成されている請求項5に記載の表面処理金属材料。

【請求項7】 表面にZnが存在している金属基材上に、Ni、Co、Feよりなる群から選択される1種以上の金属を30～200mg/m<sup>2</sup>置換析出させると共にこれらの金属の酸化物層を形成し、更にその上に黒色皮膜を形成することを特徴とする表面処理金属材料の製造方法。

【請求項8】 前記金属基材がZn系めっき鋼板である請求項7に記載の表面処理金属材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒色外観に優れた表面処理金属材料に関するものであり、詳細には、化学的下地処理を施した金属基材の色調を利用するものであって、該金属基材に黒色薄膜を被覆した場合でも良好な溶接性等を発揮しうる、高い黒色性と溶接性等の特性を兼ね備えた表面処理金属材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】家電製品や自動車等の分野では、黒色外観に優れ、且つ溶接性等の特性が付与された黒色金属材料へのニーズが高まっている。この様なニーズに応えるべく、従来では、金属基材の表面にカーボンブラック等の黒色無機顔料や黒色染料を含む黒色樹脂皮膜を塗布する等の方法が採用されてきた。

【0003】しかしながら上記方法では、所望の黒色度を得るために皮膜厚を厚くせねばならず、他の特性が低下するという問題が生ずる。例えば黒色顔料として一般に使用されているカーボンブラックを顔料に使用する場合、この顔料自体が隠蔽効果の小さいこともあって、所望の黒色色調を得るには塗膜厚を10μm以上に厚くしなければならず、溶接可能な薄膜厚（一般に5μm以下）を超えるなどその他の特性を阻害する原因になるこ

とがある。

【0004】このような課題を解決する方法として、特開昭63-59377号公報や特開平2-78540号公報には、Zn系電気めっき鋼板（主として電気Zn-Ni合金めっき鋼板）に、酸性めっき浴中での陽極酸化処理、アルカリ溶液中での陽極または陰極電解析出などの電解処理を施して、まず黒色無機皮膜を素地鋼板上に形成することによって、更に被覆する黒色皮膜の厚さ低減を図っている。しかしながら、このような電解処理方法は設備等が複雑であるため、より簡便な方法で金属基材の下地処理を行うことが望まれている。

【0005】上記電解処理法以外の下地処理法として、特開昭63-59377号公報に示される様な、硫酸銅溶液・硝酸溶液中に金属基材を浸漬して黒色皮膜を得る浸漬処理法が挙げられる。しかしながら、前記方法で黒色無機皮膜を得るには、高価なZn-Ni合金めっき鋼板を基材に用いる必要があるため、Niを含まないより廉価な金属基材を用いた方法の確立が望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に着目してなされたものであって、その目的は、表面にZnの存在する金属基材を使用すれば得ることのできる、黒色外観に優れ、かつ溶接性、加工後の皮膜密着性、および耐疵付き性も良好な表面処理金属材料を提供することにある。

【0007】尚、本発明は、前述した様なZn-Ni合金めっき鋼板の金属基材としての使用を積極的に排除するものではなく、金属基材に上記Zn-Ni合金めっき鋼板を使用した場合であっても、黒色外観に優れた表面処理金属材料が得られるものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本発明の表面処理金属材料とは、表面にZnが存在している金属基材上に、Ni、Co、Feよりなる群から選択される1種以上の金属が30～200mg/m<sup>2</sup>置換析出してこれらの金属の酸化物層が形成されていることを要旨とするものであり、前記金属基材がZn系めっき鋼板であるものを好ましい形態とする。

【0009】更に前記酸化物層の上部には、0.5g/m<sup>2</sup>以上の黒色皮膜が形成されていることが好ましく、より好ましくは0.5～4g/m<sup>2</sup>である。

【0010】また、上記黒色皮膜の上にクリアー皮膜が0.2g/m<sup>2</sup>以上形成されていることが好ましく、この場合、前記黒色皮膜と前記クリアー皮膜の合計量が4g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

【0011】本発明の製法は、上記の様な黒色外観に優れた表面処理金属材料を製造するのに有用な方法であって、表面にZnが存在している金属基材上に、Ni、Co、Feよりなる群から選択される1種以上の金属を30～200mg/m<sup>2</sup>置換析出させると共に、これらの

金属の酸化物層を形成させ、更にその上に黒色皮膜を形成することを特徴とするものであり、この場合も、前記金属基材としてZn系めっき鋼板が好ましく使用される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明者らは、前述した様な状況の下で、黒色外観に優れ、かつ溶接性、耐食付き性等の付与された表面処理金属材料の実現を目指して検討した。その結果、従来の黒色金属材料は、使用する金属基材を特に特定せず、一般に電気亜鉛めっき鋼板（EG）、熔融亜鉛めっき鋼板（GI）、合金化熔融亜鉛めっき鋼板（GA）等の種々のめっき鋼板を無作為に使用しているが、表面にZnが存在する金属基材を使用すれば、このZnを利用して暗色の金属酸化物層を容易に形成することができ、その上に形成する黒色皮膜の厚さをかなり低減できることを見出した。そして更に検討したところ、金属基材表面のZnとの間で置換析出して酸化物層を形成する金属としてNi、Co、Feを使用することが有効であることを突き止め、上記本発明に想到した。

【0013】即ち本発明では、高価な元素であるNiの存在しない金属基材を用いた場合でも、黒色金属材料を得るのに十分な黒色度を有する下地処理板が得られるため、その表面に形成する黒色皮膜量をかなり低減でき、ひいては前述した様な厚肉の黒色皮膜を形成することによる障害を解消することが可能となったのである。

【0014】以下、本発明の表面処理金属材料のポイントである酸化物層に加え、酸化物層上に形成する黒色皮膜及びクリアー皮膜、更には使用できる金属基材について詳細に説明する。

#### 【0015】（1）酸化物層

上述の通り、本発明者らは、金属基材表面に存在するZnと、Ni、Co、Feとを置換析出させて茶色の酸化物層を形成させることで、金属基材表面の色調を暗色にすることができ、上記酸化物層を形成させていない金属基材と比較して、被覆させる黒色皮膜量をかなり低減することができたのである。

【0016】該酸化物層は、Ni、Co、Feの置換析出量に影響され、不足する場合には金属基材の色調変化が少なく十分な黒色度が得られない。従って、上記元素の置換析出量は $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、好ましくは $40\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上とする。しかしながら、これらの金属の置換析出量が多すぎると、耐食性、溶接性および被覆する黒色皮膜との密着性が低下し易くなるため、 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、好ましくは $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $130\text{mg}/\text{m}^2$ 以下とする。

【0017】尚、Ni、Co、Feの中でも、Niを使用すると、より黒色度の高い酸化物層が得られる為、置換析出金属としてNiを使用することが好ましい。

【0018】上記置換析出させる方法としては、例えば浸漬処理法が挙げられる。浸漬処理法が電解処理法と比較して有効である理由は、浸漬処理法の方が設備的に簡便である他、電解処理法では黒色の金属酸化物に加えて白色系の金属も析出し易いため、高い黒色度を得るのに多量の析出を要するのに対し、浸漬処理法では黒色の前記金属酸化物のみが析出するため、薄肉でも十分に暗色な析出層を形成できるのである。

【0019】浸漬処理法で金属基材に酸化物層を形成する場合には、浸漬処理液として $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ または $\text{Fe}$ の、硫酸化合物、硝酸化合物または塩酸化合物、 $\text{Zn}$ の硫酸化合物、硝酸化合物または塩酸化合物、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸、及び $\text{H}_2\text{O}_2$ ・キレート剤として使用する例えば酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸を含むものを用いることが推奨される。

【0020】Ni、Co、Feの置換析出量は、上記処理液中の各化合物の濃度、pH又は処理時間を変化させることで調整することができ、反応を促進させて短時間で処理したい場合には、アンチモン化合物等の還元剤を使用することが有効である。

【0021】尚、上記では、金属基材表面のZnをNi、Co、Feと置換析出させてそれらの酸化物層を形成する方法として、上述の通り基材を処理液に浸漬する方法を例示したが、その他、上記処理液をスプレー等で金属基材に吹き付けて酸化物層を形成させることも可能である。

#### 【0022】（2）黒色皮膜

黒色金属材料として使用するに当たっては、より安定した黒色度を確保するため、上記酸化物層上に黒色皮膜を $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 以上形成することが推奨され、該黒色皮膜は、より好ましくは $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上形成するのがよい。しかしながら、黒色皮膜量が多すぎても黒色度向上効果は飽和するので無駄であるばかりでなく、加工後の皮膜密着性を劣化させる原因にもなるため、 $8\text{g}/\text{m}^2$ 以下に抑えることが好ましく、より好ましくは $6\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。特に優れた溶接性を付与するには、黒色皮膜量を $4\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることが好ましく、より好ましくは $3\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。

【0023】従来では、黒色皮膜の形成に用いる顔料として、カーボンブラック等の黒色顔料に基材色調の隠蔽を目的とした顔料（例えば $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 等）を添加したものをを用いていた。しかしながら、本発明では下地処理された金属基材表面の色調を積極的に利用しようとするものであるため、黒色皮膜形成剤としては、上記隠蔽を目的とした顔料を含まず、実質的にカーボンブラックのみを含有するものが好ましい。

【0024】但し本発明では、他の顔料の添加を排除するものではなく、例えば防錆顔料、シリカ等の顔料を、本発明の作用を損なわない範囲内で添加することも可能である。

【0025】尚、着色顔料としてカーボンブラックを使用する場合、その添加量は、固形分で（以下、同じ）、3～20質量%とすることが好ましい。3質量%未満では所望の黒色度が得られ難く、一方20質量%を超えると、液の安定性や塗装性に悪影響を及ぼし易いからである。より好ましくは6質量%以上、18質量%以下である。

【0026】尚、黒色皮膜形成に用いる樹脂は、特に限定されるものではなく、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、およびそれらの混合または変性した樹脂等を適宜使用することができる。またこれらの樹脂と共に、適量の架橋剤を併用して皮膜硬さを調整することも有効である。架橋剤としては、例えばメラミン系化合物やイソシアネート系化合物等が挙げられ、これらを1種以上、0.5～20質量%の範囲で添加することができる。

【0027】（3）クリアー皮膜

本発明では、耐疵付き性を高めるため、上記黒色皮膜をクリアー皮膜で被覆することも有効であり、クリアー皮膜の好ましい付着量は $0.3\text{ g/m}^2$ 以上、より好ましくは $0.4\text{ g/m}^2$ 以上である。しかしクリアー皮膜量が多すぎると、加工後の皮膜密着性が劣化するため、 $10\text{ g/m}^2$ 以下に抑えることが好ましく、より好ましくは $8\text{ g/m}^2$ 以下である。

【0028】尚、この様にクリアー皮膜を黒色皮膜の上部に被覆する場合、両皮膜の合計量が多くなると、溶接性や加工後の皮膜密着性が劣化しやすくなるため、黒色皮膜とクリアー皮膜の二層は、合計量で $4\text{ g/m}^2$ 以下に抑えることが好ましく、より好ましくは $3\text{ g/m}^2$ 以下である。

【0029】また、クリアー皮膜を構成する樹脂は特に限定されるものではなく、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂等の樹脂、及びこれら樹脂の混合物または変性した樹脂等を使用することができる。更に本発明の作用を損なわない範囲で、架橋剤、ワックス、艶消し剤、顔料等を添加することも可能である。

【0030】＜金属基材＞本発明は、金属基材表面のZ

nをNi、Co、Feと置換して析出させ、Ni、Co、Feの酸化物層を形成させるものであるため、表層部にZnを含む金属材料であればよい。尚、金属基材上のZn量が少なすぎると、生成される酸化物量が不足して優れた黒色外観が得られ難くなるため、金属基材表面上にZnが $5\text{ g/m}^2$ 以上存在するものを金属基材として用いることが好ましい。

【0031】金属基材としては、金属板または線材等を使用することができ、金属板としては、鋼板、Al板、Cu板、SUS板、Ti板等をベースとし、電気めっき法または溶融めっき法等の方法で、Znを含んだめっきを表面に施したものが使用できる。例えば鋼板を基材とした場合には、電気亜鉛めっき鋼板、5%Al-Zn溶融めっき鋼板、55%Al-Zn溶融亜鉛めっき鋼板等が挙げられる。線材としては、軟鋼線、硬鋼線、Cu線、真鍮線等をベースとして上記の様な方法でZnを含んだめっきを表面に施したものが使用できる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0033】即ち、以下の実施例では、金属基材としてZn系めっき鋼板を用いているが、金属基材として上述の様な種々の金属基材を使用することも本発明範囲に含まれる。

【0034】まず、表1に示す種々のめっき鋼板を用いて下記条件で浸漬処理を行い、鋼板上に酸化物層の形成された下地処理板を作製した。次に前記下地処理板に、下記組成の黒色塗料およびクリアー塗料をバーコート塗装して試験サンプルを得た。

【0035】

【表1】

記号	種類	めっき付着量( $\text{g/m}^2$ )
A	電気亜鉛めっき鋼板	20
B	溶融亜鉛めっき鋼板	45
C	5%Al溶融亜鉛めっき鋼板	45

【0036】

＜浸漬処理＞

液組成：硫酸Ni、硫酸Co、硫酸Fe：合計で5～20g/l

キレート剤（クエン酸）：1～10g/l

硫酸Zn：80～100g/l

フッ化水素：1～10g/l

硫酸アルミニウム：1～10g/l

浸漬時間：3～20秒

処理温度：50～70℃

＜黒色塗料およびクリアー塗料＞クリアー塗料には、ポリエステル系樹脂（分子量20000～25000）の

キシレン及びシクロヘキサノン混合溶液に、架橋剤としてメラミン樹脂剤を添加した樹脂液を用いた。尚、ポリ

エステルとメラミンの割合は、固形分質量比で、ポリエステル：メラミン＝9：1とした。

【0037】また、黒色塗料には、前記クリアー塗料にカーボンブラックを添加したものをを用いた。前記ポリエステル、メラミンおよびカーボンブラックの割合は、固形分質量比で、ポリエステル：メラミン：カーボンブラック＝9：1：1.5とした。

【0038】この様にして得られたサンプルについて、下記の通り特性を調べた。

【0039】(1) 黒色外観

日本電色株式会社製色差計（SZ-S Σ90）を用い、JIS Z 8729に規定されている方法に基づいて各サンプルのL値を測定し、下記の基準で黒色度を評価した。

◎：L ≤ 30

○：30 < L ≤ 35

△：35 < L ≤ 40

×：L > 40

【0040】(2) 加工後における皮膜の密着性

JIS K 5400に基づいて、直径3mmの心棒を用いて180度折り曲げを行った後、油圧プレスで密着曲げを行った。次に密着曲げ部をニチバン製セロテープでテーピングした後、該セロテープを剥がして皮膜剥離の程度を下記基準で評価した。

【0041】尚、下記基準における「皮膜剥離」とは、黒色皮膜のみが剥離する場合、及び酸化物層部分で剥離して酸化物層及び黒色皮膜と一緒に剥がれる場合をいうものとする。

◎：異常なし

○：わずかに剥離あり

△：皮膜剥離あり

×：皮膜剥離大

【0042】(3) 耐疵付き性

80tクランクプレスにて円筒成形を行った後、側面部の外観を目視評価した。試験条件および評価基準は下記の通りである。尚、下記評価基準における「皮膜剥離」も、上記加工後の皮膜密着性試験の場合と同様に、黒色

皮膜のみが剥離する場合、及び酸化物層部分で剥離して酸化物層及び黒色皮膜と一緒に剥がれる場合をいうものとする。

試験条件：ポンチ径：50mm

ブランク径：110mm

クリアランス：+20μm

ダイR：3mm

ポンチR：5mm

プレス速度：40spm

評価基準

◎：異常なし

○：わずかに皮膜の疵および外観変化あり

△：皮膜剥離あり

×：皮膜剥離大

【0043】(4) 溶接性

下記条件でスポット溶接を行い、連続打点数を測定した。

電 極：Cr-Cu、D型

電 極 径：6mmφ

溶接電流：5√t（tは鋼板の厚さ）以上のナゲット径が確保される電流値を適用。

通電加圧力：200kg

通電時間：12サイクル/60Hz

得られた連続打点数に応じ、下記基準により評価した。

◎：300打点以上

○：100打点以上300打点未満

×：100打点未満

【0044】実施例1

本実施例は、クリアー皮膜を施さない場合の、酸化物層を形成するための下地処理条件および黒色皮膜量が、黒色外観および加工後の皮膜密着性に及ぼす影響について調べたものであり、その結果は下記の表2に示す通りである。

【0045】

【表2】

実験No.	基板	下地処理		黒色皮膜量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	クリアー皮膜量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	黒色外観	加工後の 皮膜密着性	
		析出元素	置換析出量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )					
1	A	Ni	32	1.5	—	○	○	
2			45			○	○	
3			54			◎	○	
4			61			◎	○	
5			86			◎	○	
6			106			◎	○	
7			133			◎	○	
8			168			◎	△	
9			193			◎	△	
10		Co	72	0.6		○	○	
11		Fe	65			○	○	
12		Ni	61			○	△	
13						○	△	
14						◎	○	
15						◎	○	
16						◎	○	
17						◎	○	
18	B					72	◎	○
19	C					68	◎	○
20	A	—	1.5	x		○		
21		Ni		20		x	○	
22				218		◎	x	
23				61		x	△	

【0046】No. 1～19は、本発明で好ましいとする条件を満たすものであり、黒色外観に優れ、かつ加工後の皮膜密着性もほぼ満足のいく結果が得られている。これに対してNo. 20は、酸化物層を形成するための下地処理を行っていないため、No. 21は置換析出量が不足しているため、またNo. 23は黒色皮膜量が不足しているために、いずれも黒色外観が劣る結果となった。更にNo. 22は、置換析出量が多すぎるために

加工後の密着性が劣る結果となった。

#### 【0047】実施例2

本実施例は、酸化物層を形成するための下地処理条件、黒色皮膜量及びクリアー皮膜量が、黒色外観、加工後の皮膜密着性及び耐疵付き性に及ぼす影響について調べたものであり、その結果は下記の表3に示す通りである。

#### 【0048】

【表3】

実験No.	基板	下地処理		黒色皮膜量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	クリアー皮膜量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	黒色外観	加工後の 皮膜密着性	耐疵付き性
		析出元素	置換析出量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )					
24	A	Ni	133	1.5	—	◎	○	△
25					0.2	◎	○	○
26					0.4	◎	◎	◎
27					0.6	◎	◎	◎
28					1.0	◎	◎	◎
29					2.2	◎	◎	◎
30					4.3	◎	◎	◎
31					—	○	△	△
32		61	61	0.6	0.3	○	○	○
33					0.4	○	◎	◎
34					0.8	○	◎	◎
35					1.5	○	◎	◎
36					3.6	○	◎	◎

【0049】No. 25～30及びNo. 32～36では、黒色外観、加工後の皮膜密着性及び耐疵付き性の全てについてほぼ満足のいく結果が得られた。これに対して、No. 24およびNo. 31は、クリアー皮膜が施されていないため耐疵付き性がやや劣る結果となった。

#### 【0050】実施例3

本実施例は、酸化物層上に黒色皮膜のみを設けた場合の

黒色皮膜量、または黒色皮膜とクリアー皮膜の両皮膜を被覆した場合のこれらの合計量が、黒色外観、加工後の皮膜密着性、耐疵付き性および溶接性に及ぼす影響について調べたものであり、その結果は下記の表4に示す通りである。

#### 【0051】

【表4】

実験No.	原板	下地処理		黒色皮膜量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	クリアー皮膜量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	黒色外観	加工後の 皮膜密着性	耐食つき性	溶接性
		析出元素	置換析出量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )						
37	A	Ni	133	0.6	—	○	△	△	◎
38				1.2		○	△	△	◎
39				1.5		◎	○	△	◎
40				2.6		◎	○	○	◎
41				3.8		◎	○	○	○
42				6.7		◎	○	○	x
43				9.8		◎	○	○	x
44				1.5	0.5	◎	◎	◎	◎
45					2.0	◎	◎	◎	○
46					3.2	◎	◎	◎	x
47				2.3	0.4	◎	◎	◎	◎
48					0.8	◎	◎	◎	○
49					2.1	◎	◎	◎	x

【0052】No. 40, 41, 44, 45, 47及び48は、黒色皮膜量、または黒色皮膜とクリアー皮膜の合計量が、本発明で規定する条件および好ましいとする条件を満たすものであり、黒色外観、加工後密着性、耐食つき性及び溶接性の全てについてほぼ満足する結果が得られた。No. 37, 38及び39は、本発明で規定する条件を満たして優れた溶接性を得ることができたものであるが、更に加工後の皮膜密着性及び耐食つき性を付与するには、適量のクリアー皮膜を施すことが好ましい。

【0053】No. 42及び43は、黒色皮膜量が好ましい範囲を超えているため、またNo. 46及び49は、黒色皮膜及びクリアー皮膜の合計量が好ましい範囲を超えているため、いずれも溶接性が劣る結果となっ

た。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、黒色金属材料の製造において、表面にZnが存在している金属基材上に、Ni, Co, Feよりなる群から選択される1種以上の金属を30~200 $\text{mg}/\text{m}^2$ 置換析出させてこれらの金属の酸化物層を形成することで、黒色外観に優れ、かつ溶接性、耐食つき性、加工後の皮膜密着性も良好な表面処理鋼板を得ることができた。こうした黒色外観に優れた表面処理鋼板の実現によって、家電製品や自動車等の分野に、廉価であってかつ加工時の取り扱いも容易な黒色金属材料を提供できることとなった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

G

C 2 3 C 18/32

C 2 3 C 18/32

28/00

28/00

C

(72)発明者 中元 忠繁

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神

戸製鋼所加古川製鉄所内



Fターム(参考) 4D075 AE03 CA50 DA06 DB05 EA02  
 EA43 EC10

4F100 AA17B AA23B AA24B AA37  
 AA37H AB01A AB03A AB18A  
 AK36 AK36H AK41 AT00A  
 BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A  
 BA10C BA10D CA02 CA13  
 CC00C CC00D EH112 EH46  
 EH71A EJ01 EJ64 GB33  
 GB48 HB00 JK06 JL10 JL10C  
 YY00B YY00C YY00D

4K022 AA02 AA32 AA47 BA06 BA09  
 BA14 BA15 BA31 BA32 BA33  
 DA03 EA04

4K026 AA02 AA07 AA12 AA13 AA22  
 BA08 BA12 BB01 BB10 CA16  
 CA28 CA33 CA38 DA16 EB08

4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA21  
 BB03 BB04 BB05 BC06 BC08  
 BC09 CA11 CA15 CA16 CA18  
 CA53

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**